

# 液中レーザーアブレーション法を用いて作成したナノ粒子の生成効率の研究

## Generation Efficiency of Nanoparticles Made by Laser Ablation in Liquid

顧 萍(王百合)

Ping GU (Yuri OH)

(和歌山大学教育学部)

2010年11月2日受理

### Abstract

C<sub>60</sub> aqueous suspension was prepared by laser ablation process using YAG OPO system with different speed of magnetic [sute-ra-] and temperatures. Stability of the suspension and particle size distribution was investigated by monitoring the change of absorption spectra of each C<sub>60</sub> aqueous suspensions after 7 days, 14 days and 28 days. The preparation condition for making C<sub>60</sub> aqueous suspensions by laser ablation process has been established.

#### 【要旨】

本研究は、YAG OPOシステムを用いて、液体中レーザーアブレーション法によるC<sub>60</sub>のナノ粒子コロイド溶液を作成し、ナノ粒子の生成率を高めることを目指している。レーザーアブレーションを行う際に、溶媒や磁気スレーラーで攪拌する速さ、溶媒の温度を変えて実験した。それぞれの条件で作成したC<sub>60</sub>ナノ粒子コロイド溶液の吸収スペクトルの変化を調べることで、C<sub>60</sub>粉末からナノ粒子コロイド溶液を得るための最適な条件を割り出す。

#### 【はじめに】

フラーレンC<sub>60</sub>は炭素の同素体であり、炭素原子60個からなる分子である。分子構造は切頂二十面体というサッカーボール状の形であり、6員環が20個、5員環が12個、単結合が60本、二重結合が30本からなっている。全体的にひずみが均一に分散しているため非常に安定な構造となっている。1985年にハロルド・クロトー、リチャード・スモーリー、ロバート・カールら3人の教授によって真空中でグラファイトをレーザーにより蒸発させ、ばらばらになった炭素原子を再び集積し合成させた。

当初、レーザー法という製造方法で合成されるC<sub>60</sub>は少量であり高価だったため、研究材料として使われていなかった。1990年ごろからアーク放電、又は2000年ごろから燃焼法による大量生産が可能になり、現在ではさまざまな分野への適用が始まった。C<sub>60</sub>を利用した研究が多く進められている中、医療分野でC<sub>60</sub>の光増感性を利用した光線力学療法による癌細胞を壊死させる癌治療法やAIDSの原因ウイルスであるHIVプロテア

ーゼのはたらきを阻害するのに注目している。発見されてから20数年しかなく、解明できてないことも多い物質である。

#### 【フラーレンC<sub>60</sub>課題】

C<sub>60</sub>を構成している6員環や5員環は炭素原子が均一に分散し結合してできているため、電気的な偏りがなく、非常に安定した構造になっている。このような無極性分子は極性溶媒から反発を受けるため散らばろうとせず、自らが固まり、溶媒との接触面を最小限に抑えようとするため、不溶性を示す。フラーレンC<sub>60</sub>は可溶化の方法はいくつかある。そのひとつが液中レーザーアブレーション法である。

#### 【液中レーザーアブレーション法】

レーザーアブレーションとは、空間的、時間的に非常に高い光子密度のレーザー光を物体に照射した際に、電子励起によるイオン化、化学結合の切断(プラズマの発生)、熱エネルギーの蓄積による、融解、蒸発(クラスターやガス液滴の発生)などの過程が急激に起こり、物体表面から爆発的に物質が噴射する現象のことである。微細加工や、薄膜・微粒子の作成など、ナノテクノロジーと密接に関係する技術として研究が進められている。

レーザーアブレーションを用いた物質創製は主に気相中で行われている。液体中の物質にレーザー光を照射すると、溶媒にはほとんど影響を与えずに、物質表面で気相中と同様のアブレーション現象を引き起こす。これが「液相レーザーアブレーション」である。この液中レーザーアブレーション法が注目されている最大

の理由は、溶液中に噴出した物質からコロイド状態のナノ粒子が得られることである<sup>1),2)</sup>。

液相中で行うことの長所として直接に空気に触れず、人体の影響も防ぐことができる。さらにこれまでの研究では、この方法で作成したナノ粒子溶液は界面活性剤を添加する必要がなく、生成したナノ粒子の凝集・分散の状態を制御できることもわかっている。

## [実験内容]

### 1. 実験準備

C<sub>60</sub>の粉末に超純水を加え、濃度0.25mg/mlのC<sub>60</sub>の試料Aを作成し、磁気スレーサーを用いて水中で混ぜ合わせる。C<sub>60</sub>は水に対して不溶であるため、黒色粉末の一部が水面に浮いて、色は薄い褐色だった。磁気スレーサーで混ぜ合わせながら試料Aを搾取し、石英セルにデジタルマイクロピペットを用いて0.5ml入れ、さらにそれぞれ水やエタノールを加えた。

試料1にはC<sub>60</sub>の試料0.5mlと超純水2.5ml、試料2にはC<sub>60</sub>の試料0.5mlと超純水2.0mlとエタノール0.5ml、試料3にはC<sub>60</sub>の試料0.5mlと超純水0.5mlとエタノール2.0ml、試料4、試料5、試料8は試料1と同様にC<sub>60</sub>の試料0.5mlと超純水2.5ml、試料6、試料7、試料9にはC<sub>60</sub>の試料0.5mlとエタノール2.5mlを石英セルに加えたものをそれぞれ用意した。

### 2. 実験手順

YAG OPOレーザーシステムによって発生した560 nmのレーザー光でC<sub>60</sub>の粉末と不溶性溶媒を混ぜている懸濁液が入っている石英セルに照射を行った。レーザーの強度を50mJ/cm<sup>2</sup>に固定する。溶媒が与える影響(試料1、2、3)、溶媒の温度(試料4、5、6、7、8、9)、磁気スレーサーで攪拌する速さ(試料4、5、6、7)の違いによる、C<sub>60</sub>ナノ粒子の分散液の吸収スペクトルの変化を調べた。

### 3. 測定

分光光度計(Jas.co V-560)を用いて、照射前後のC<sub>60</sub>溶液について波長200～600nmの範囲での吸収スペクトルを計測した。吸収スペクトルの変化からレーザー照射によるC<sub>60</sub>ナノ粒子の大きさおよび収量の変化を調べた。

## [実験結果及び考察]

### 1. 1 溶媒の影響

図1より試料Aに水だけ加えた試料1、エタノールを0.5ml加えた試料2、エタノールを2.0ml加えた試料3の照射前の吸収スペクトルは特に差はなかった。また、C<sub>60</sub>ナノ粒子による吸収が出現していないことから溶液の違いによるC<sub>60</sub>粉末のコロイド溶液への変換はないと考えられる。しかし、図2より照射直後の溶液

の吸収スペクトルの差は顕著に見られた。試料Aにエタノールを加えた方(試料2と試料3)が水だけ加えた試料1より吸光度は高くなることが分かった。また、試料2と試料3を比べても波長270nm付近の吸光度に開きがあり、エタノールを多く加えた試料3の方がC<sub>60</sub>ナノ粒子の生成率が高いと考えられる。

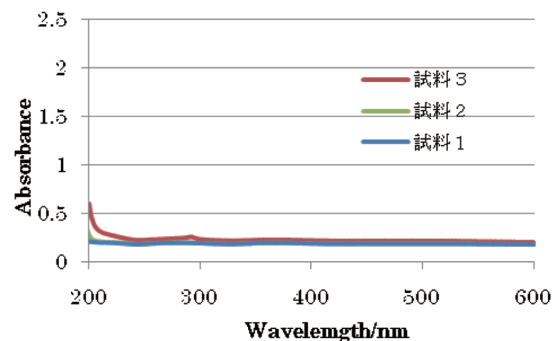


図1. 照射前のそれぞれの試料の吸収スペクトル

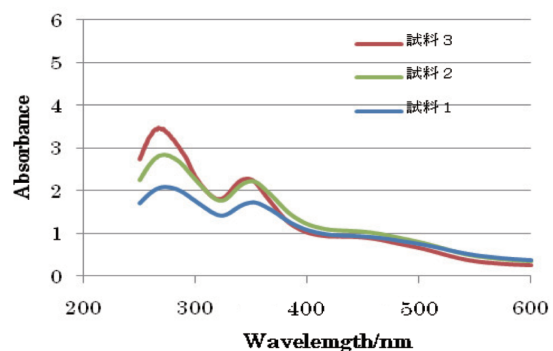


図2. 照射後のそれぞれの試料の吸収スペクトル

また、吸収強度のピークの位置は、エタノールを加えた試料2と試料3は、僅かながら短波長に移行している。これは、粒径が水だけの試料1よりもさらに細くなっていることを示していると考えられる。

### 1. 2 溶媒の影響の経過

図3と図4より溶媒が水だけと水と0.5mlのエタノールの場合、C<sub>60</sub>粉末はナノサイズへの転換が起こった後、少しずつ凝縮していっていることが分かった。一方、水と2.0mlのエタノールを加えた場合(図5)、C<sub>60</sub>粉末はナノサイズへの転換が起こった一週間後にわずかな凝縮が見られるが、その後は時間の経過に左右されず液中に均一に分散されていることが分かった。エタノールが溶媒に多く含まれている方が、C<sub>60</sub>ナノ粒子が安定的な状態に存在すると考えられる。

### 2 攪拌速さの影響

水溶媒の試料4と試料5、水とエタノール溶媒の試料6と試料7で回転数を変えレーザーを照射した後の



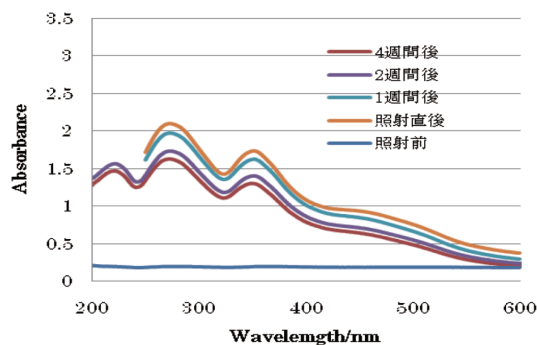


図 3．試料 1 の時間経過による吸収スペクトル

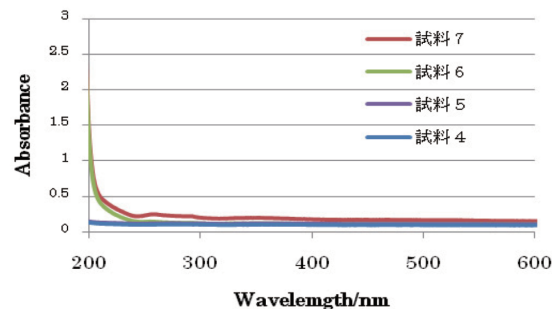


図 6．照射前のそれぞれの試料の吸収スペクトル

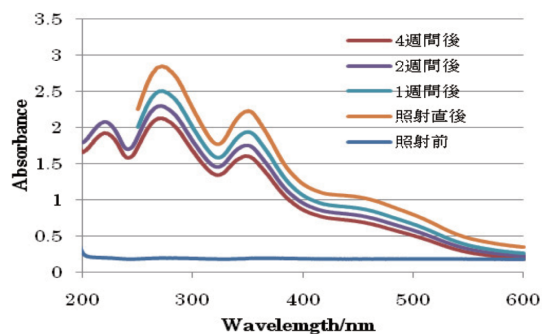


図 4．試料 2 時間の経過による吸収スペクトル

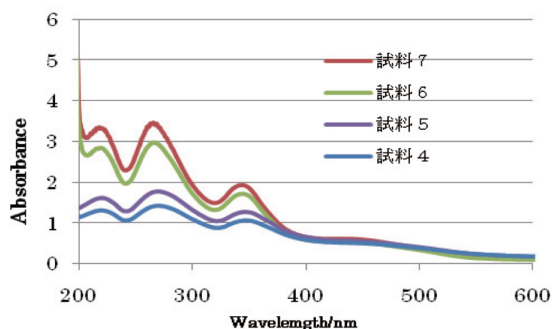


図 7．照射直後の吸収スペクト

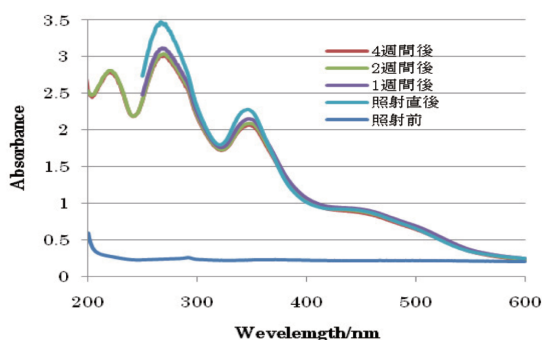


図 5．試料 3 の時間経過による吸収スペクト

吸収スペクトルが図 7 である。照射前(図 6)では、それぞれの試料に差はなかったが、照射した後は顕著な差が見られた。水溶液の試料 4 と試料 5 を比べると、磁気スレーターの回転数を 3 に設定した試料 4 は回転数を 7 に設定した試料 5 よりも吸収強度が小さい。つまり、 $C_{60}$  ナノ粒子の生成率が低いことが分かった。また、水とエタノール溶液の試料 6 と試料 7 を比べても、磁気スレーターの回転数を 7 に設定した試料 7 の方は吸収強度が大きい。溶媒に関係なく、磁気スレーターの攪拌の速さが速い方が、ナノ粒子の生成効率が高いと思われる。

### 3. 1 溶媒温度の影響

図 8 は、エタノール 2.5ml を加えた溶媒の場合で比較したグラフである。試料 6 と試料 7 は室温  $T=20^{\circ}\text{C}$ 、試料 9 は  $T=50^{\circ}\text{C}$  の条件でレーザーを照射した直後の吸収スペクトルである。溶媒の温度が  $50^{\circ}\text{C}$  の方は吸収強度が高くなっていることが分かった。

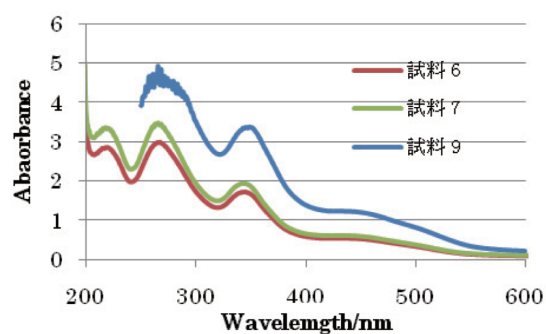


図 8．エタノール 2.5ml 溶媒の温度による吸収スペクトル

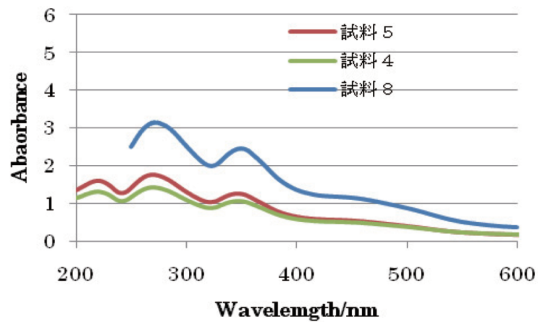


図9. 水溶媒の温度による吸収スペクトル

図9は水溶媒の場合で比較したグラフである。試料4と試料5は室温 $T=20^{\circ}\text{C}$ 、試料8は $T=50^{\circ}\text{C}$ の条件でレーザーを照射した直後のものである。溶媒の温度が $50^{\circ}\text{C}$ の方は吸収強度が高くなっていた。よって、溶媒の温度が高い方が $\text{C}_{60}$ ナノ粒子の生成効率が高くなると考えられる。

### 3. 2 温度依存の経過

図10と11はそれぞれ図8と図9の場合で作成した試料8と試料9の $\text{C}_{60}$ ナノ粒子コロイド溶液の時間経過による吸収スペクトルの変化を示してある。図11から分かるように温度を高くした際でも、溶媒が水の場合、

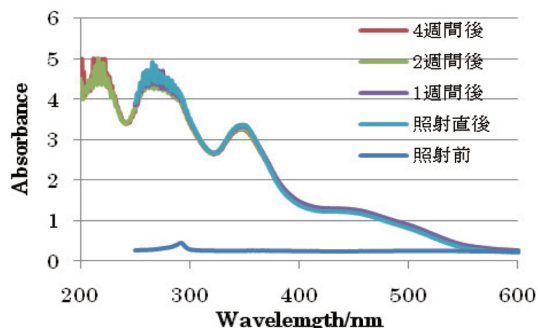


図10. エタノール2.5mlの場合の時間の経過による吸収スペクトルの変化

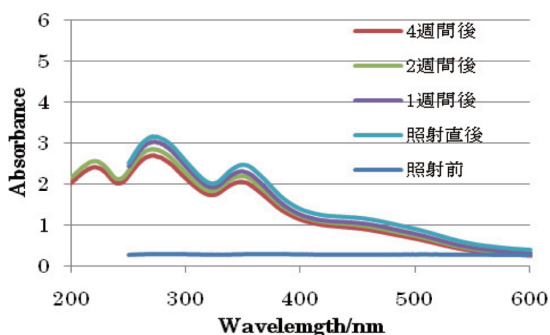


図11. 水溶媒の場合での時間の経過による吸収スペクトルの変化

実験1と同様に少しずつ $\text{C}_{60}$ ナノ粒子は凝縮していた。しかし、エタノールの場合では $\text{C}_{60}$ ナノ粒子はほとんど凝縮せず、安定的にコロイド溶液が保たれていることが分かった。

ターゲット材料の懸濁液体に向けてレーザーを集光し、照射を行うと光励起によってターゲット物質の表面では、瞬間的に数万K、数GPa程度の高温、高压の状態や極めて高い化学種濃度の反応場が形成されて、爆発的な物質の噴出現象が起これと考えられ、これは、液中レーザーアブレーションによるナノ粒子コロイド溶液できるメカニズムである。一方、液体の温度が僅かに上昇するだけで、ナノ粒子の生成効率や安定性に大きな影響を与えることは、ターゲット物質の表面から噴出したナノ粒子が一定なサイズに安定するまで、周りの溶媒の状態によって決定されると思われる。

### 〔結論〕

溶媒が与える影響では、エタノールを多く加えるほど $\text{C}_{60}$ ナノ粒子の生成効率は向上し、 $\text{C}_{60}$ ナノ粒子コロイド溶液の安定性も増す。磁気スレーラーで攪拌する速さは早い方が $\text{C}_{60}$ ナノ粒子より多く生成できる。溶媒の温度が与える影響は、磁気スレーラーで攪拌するよりも大きく、生成効率を高めるポイントだと思われる。これらのことは、レーザー照射によって生成されたナノ粒子は、溶液中に安定な状態になるまで、周りの溶媒の状態による影響が大きいに示唆している。今後の課題としては、なぜ温度が高い方が生成効率は高く、安定するのか。溶媒を変えて、粘性と極性の与える影響を調べる必要である。

### 〔謝辞〕

本研究では、システム工学部秋元准教授の研究室のレーザーシステムを使用し、 $\text{C}_{60}$ ナノ粒子コロイド水溶液の作成を行いました。感謝いたします。

### 〔参考文献〕

- 1) Teruki SUGIYAMA, Tsuyoshi ASahi, Hiroki TAKEUCHI and Hiroshi MASUHARA  
「Size and Phase Control Quinacridone Nanoparticle Formation by Laser Ablation in Water」Japan Journal of Applied Physics 2006, 384-388
- 2) Hiroshi TABATA, Masaaki AKAMATSU, Minoru FUJII, and Shinji HAYASHI  
「Formation of  $\text{C}_{60}$  Colloidal Particles Suspended in Poor Solvent by Pulsed Laser Irradiation」Japan Journal of Applied Physics 2007, 4338-4343